

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-213025

(43)Date of publication of application : 30.07.2003

(51)Int.Cl.

C08J 7/06  
B32B 9/00  
B32B 27/00  
// C08L101:00

(21)Application number : 2002-018135

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 28.01.2002

(72)Inventor : TAKEUCHI TAKESHI  
ITO HISASHI

## (54) METHOD FOR PRODUCING PLASTIC FILM HAVING STEAM BARRIER PROPERTY, AND DISPLAYING SUBSTRATE FOR ELECTROLUMINESCENCE BY USING THE SAME

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent film having a higher steam barrier than that of conventional film and not having deterioration of its barrier performance even on bending it.

SOLUTION: This method for producing the plastic film having the steam barrier property by laminating at least  $\geq 1$  layer of inorganic layer on at least one side surface of a substrate consisting of a polymeric material is characterized by repeating 4 processes of (1) a process of bringing a metal compound having a group generating hydroxyl group by hydrolysis in contact with the substrate and adsorbing, (2) a cleaning process by fluid, (3) a process of hydrolyzing and condensing the metal compound and (4) a drying process by at least  $\geq 2$  times.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)      (12) 公開特許公報 (A)      (11)特許出願公開番号  
 特開2003-213025  
 (P2003-213025A)  
 (43)公開日 平成15年7月30日 (2003.7.30)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 J 7/06	C E R	C 0 8 J 7/06	C E R Z 4 F 0 0 6
	C E Z		C E Z 4 F 1 0 0
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A
27/00		27/00	A
// C 0 8 L 101:00		C 0 8 L 101:00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L. (全 6 頁)

(21)出願番号	特願2002-18135(P2002-18135)	(71)出願人	000002141 住友ペークライト株式会社 東京都品川区東品川2丁目5番8号
(22)出願日	平成14年1月28日 (2002.1.28)	(72)発明者	竹内 健 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ペークライト株式会社内
		(72)発明者	伊東 寿 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ペークライト株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水蒸気バリア性プラスチックフィルムの製造方法及びこれを用いたエレクトロルミネッセンス用ディスプレイ基板

(57)【要約】

【課題】 従来よりも高い水蒸気バリア性能を持ちかつ曲げてもそのバリア性能が劣化しない透明フィルムを生産性良く提供する。

【解決手段】 高分子材料からなる基材の少なくとも片面に、無機層が少なくとも一層以上積層された水蒸気バリア性プラスチックフィルムの製造方法において、前記無機層が、①加水分解により水酸基を生成する基を有する金属化合物を接触・吸着させる工程、②流体による洗浄工程、③金属化合物を加水分解縮合させる工程、④乾燥工程の4工程を少なくとも2回以上繰り返すことを特徴とする水蒸気バリア性プラスチックフィルムの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子材料からなる基材の少なくとも片面に、無機層が少なくとも一層以上積層された水蒸気バリア性プラスチックフィルムの製造方法において、前記無機層が、①加水分解により水酸基を生成する基を有する金属化合物を接触・吸着させる工程、②流体による洗净工程、③金属化合物を加水分解縮合させる工程、④乾燥工程の4工程を少なくとも2回以上繰り返すことを特徴とする水蒸気バリア性プラスチックフィルムの製造方法。

【請求項2】 前記4工程の1回に作製される無機膜の膜厚が0.1～100nmである請求項1記載の水蒸気バリア性プラスチックフィルムの製造方法。

【請求項3】 前記基材のガラス転移温度が200°C以上である請求項1または2記載の水蒸気バリア性プラスチックフィルムの製造方法。

【請求項4】 前記基材がノルボルネン系樹脂またはポリエーテルスルホンを主成分とする請求項1～3いずれか1項記載の水蒸気バリア性プラスチックフィルムの製造方法。

【請求項5】 水蒸気透過度が1g/m<sup>2</sup>/day以下である請求項1～4いずれか1項記載の水蒸気バリア性プラスチックフィルムの製造方法によって製造された水蒸気バリア性プラスチックフィルム。

【請求項6】 請求項5記載の水蒸気バリア性プラスチックフィルムまたは請求項1～4いずれか1項記載の水蒸気バリア性プラスチックフィルムの製造方法によって製造された水蒸気バリア性プラスチックフィルムを用いて成るエレクトロルミネッセンス用ディスプレイ基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学部材、エレクトロニクス部材、一般包装部材、薬品包装部材などの幅広い用途に応用が可能な透明で水蒸気バリア性の高いプラスチックフィルムの製造方法及びこれを用いて製造されるエレクトロルミネッセンス用ディスプレイ基板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、プラスチック基板やフィルムの表面に酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化珪素等の金属酸化物の薄膜を形成したガスバリア性フィルムは、水蒸気や酸素等の各種ガスの遮断を必要とする物品の包装、食品や工業用品及び医薬品等の変質を防止するための包装用途に広く用いられている。また、包装用途以外にも液晶表示素子、太陽電池、エレクトロルミネッセンス(EL)基板等で使用されている。特に液晶表示素子、EL素子などへの応用が進んでいる透明基材には、近年、軽量化、大型化という要求に加え、長期信頼性や形状の自由度が高いこと、曲面表示が可能であること等の高度な要求が加わり、重くて割れやすく大面積化

が困難なガラス基板に代わって透明プラスチック等のフィルム基材が採用され始めている。また、プラスチックフィルムは上記要求に応えるだけでなく、ロールトゥロール方式が可能であることからガラスよりも生産性が良くコストダウンの点でも有利である。しかしながら、透明プラスチック等のフィルム基材はガラスに対しガスバリア性が劣るという問題がある。ガスバリア性が劣る基材を用いると、水蒸気や空気が浸透し、例えば液晶セル内の液晶を劣化させ、表示欠陥となって表示品位を劣化させてしまう。この様な問題を解決するためにフィルム基板上に金属酸化物薄膜を形成してガスバリア性フィルム基材とすることが知られている。包装材や液晶表示素子に使用されるガスバリア性フィルムとしてはプラスチックフィルム上に酸化珪素を蒸着したもの(特公昭53-12953号公報)や酸化アルミニウムを蒸着したもの(特開昭58-217344号公報)が知られており、いずれも1g/m<sup>2</sup>/day程度の水蒸気バリア性を有する。近年では、液晶ディスプレイの大型化、高精細ディスプレイ等の開発によりフィルム基板へのガスバリア性能について水蒸気バリアで0.1g/m<sup>2</sup>/day程度まで要求が上がってきている。

【0003】さらに、ごく近年においてさらなるバリア性を要求される有機ELディスプレイや高精細カラー液晶ディスプレイなどの開発が進み、これに使用可能な透明性を維持しつつもさらなる高バリア性特に水蒸気バリアで0.1g/m<sup>2</sup>/day未満の性能をもつ基材が要求されるようになってきた。これに応えるためにより高いバリア性能が期待できる手段として、低圧条件下でグロー放電させて生じるプラズマを用いて薄膜を形成させるスパッタリング法やCVD法による成膜検討が行われている。また、有機層/無機層の交互積層構造を有するバリア膜を真空蒸着法により作製する技術がWO2000-26973に提案されている。しかしながら、これらの薄膜形成法は低圧条件下で処理を行う必要があり、低圧を得るために、容器は高価な真空チャンバーを必要とし、さらに真空排気装置を設置する必要がある。また、真空中で処理するため大面積の基板に処理しようすると、大きな真空容器を使用しなければならず、かつ、真空排気装置も大出力のものが必要となる。その結果、設備が極めて高価なものになると同時に、吸水率の高いプラスチック基板の表面

40 处理を行う場合、吸水した水分が気化するため、真空引きに長時間を使うこと、処理コストが高くなるという問題点もあった。さらに、一回処理を行う毎に、真空容器の真空を壊して取り出し、有機層を形成するなどの次工程を大気圧下で行う必要があるため、特に、水蒸気バリア性を得るために、有機層/無機層を多層化すればするほど、生産性が大きく損なわれていた。一方、金属酸化物薄膜を製造する手段として、しばしばゾルーゲル法等の湿式法が用いられる。通常のゾルーゲル法は、金属アルコキシドに必要に応じて水や有機溶媒を添加し、この溶液をディップあるいはスピンドルティングし加水分解縮

合させることにより、0.5～数μmの厚みの薄膜を得るものである。しかし、この方法によると、加水分解物や未反応物等が無機膜内に残存し、多孔質膜になることから、十分なバリア性を得ることが困難であった。また、加水分解縮合時の収縮が大きく、基材が大きく反ってしまったり、無機膜が割れてしまう問題があった。無機膜の柔軟性を付与するために、3官能の金属アルコキシドを用いたり、4官能のアルコキシドに3官能のアルコキシドを併用する方法もあるが、無機膜内の有機成分が増えることになり、十分なガスバリア性を得ることができない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来よりも高い水蒸気バリア性能を持ちかつ曲げてもそのバリア性能が劣化しない透明フィルムを生産性良く提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、(1) 高分子材料からなる基材の少なくとも片面に、無機層が少なくとも一層以上積層された水蒸気バリア性プラスチックフィルムの製造方法において、前記無機層が、①加水分解により水酸基を生成する基を有する金属化合物を接触・吸着させる工程、②流体による洗浄工程、③金属化合物を加水分解縮合させる工程、④乾燥工程の4工程を少なくとも2回以上繰り返すことを特徴とする水蒸気バリア性プラスチックフィルムの製造方法。(2) 前記4工程の1回に作製される無機膜の膜厚が0.1～100nmである(1)の水蒸気バリア性プラスチックフィルムの製造方法。

(3) 前記基材のガラス転移温度が200°C以上である(1)、(2)の水蒸気バリア性プラスチックフィルムの製造方法。

(4) 前記基材がノルボルネン系樹脂またはポリエーテルスルホンを主成分とする(1)～(3)の水蒸気バリア性プラスチックフィルムの製造方法。

(5) 水蒸気透過度が1g/m<sup>2</sup>/day以下である(1)～(4)の水蒸気バリア性プラスチックフィルムの製造方法によって製造された水蒸気バリア性プラスチックフィルム。

(6) (5)の水蒸気バリア性プラスチックフィルムまたは(1)～(4)の水蒸気バリア性プラスチックフィルムの製造方法によって製造された水蒸気バリア性プラスチックフィルムを用いて成るエレクトロルミネッセンス用ディスプレイ基板。

## 【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、高分子材料からなる基材上に、金属アルコキシド等の加水分解により水酸基を生成し得る基を有する金属化合物を吸着させ、次いで、十分吸着していない該金属化合物を除去して、金属化合物を数Å～数十nm程

度の厚みで薄く堆積させ、該金属化合物を加水分解縮合させた後、乾燥させる操作を繰り返すことにより、通常のゾルゲル法で金属酸化物膜を作製した場合に発生する、加水分解物の残存、加水分解縮合時の収縮による無機膜の割れ等の問題を生じることがなく、欠陥点が少ない良好な水蒸気バリア性を有する緻密な無機膜を基材上に作製することができるといふものである。本発明の樹脂基材としては何ら制限はないが、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂等を使用することができる。特に、ガラス転移温度が200°C以上のノルボルネン系樹脂やポリエーテルサルホンは光学特性が良好で耐熱性が高く、有機層～無機層形成プロセスやディスプレイ組み立てプロセスにおいて高温処理による変形や劣化が無いので好ましい。本発明で用いられる樹脂基材上には、平滑化、ガスバリア膜付きのフィルムの反り低減、曲げ時のバリア性能劣化防止、無機層との密着性改善などの目的で、有機層を設けても良い。この場合、有機層は、ガスバリア膜付きのフィルムに反りが無く、曲げてもそのバリア性能を劣化させず、且つ良好な無機層の密着性が得られるものであれば良く、例えば、アクリロイル基またはメタクリロイル基を有するモノマーを架橋させて得られる架橋反応による体積収縮率が10%より小さい高分子を主成分とするものを用いることが好ましい。有機層の架橋反応による体積収縮率が10%を越える場合は、架橋反応時の体積変化による収縮応力が大きく発生し、フィルムの反りや付着界面での応力集中による密着不良やバリア層のクラック等の構造欠陥が発生する恐れがある。また、無機層だけでは無くしきれない層構造の欠陥部分を有機層で埋め、水蒸気バリア性を高めることも可能である。アクリロイル基またはメタクリロイル基を有するモノマーを架橋させて得られる架橋反応による体積収縮率が10%より小さい高分子を主成分とする有機層としては、特に限定しないが、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(メタ)アクリレート、エチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレートなどのうち、2官能以上のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するモノマーを架橋させて得られる高分子を主成分とすることが好ましい。これらの2官能以上のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するモノマーは2種類以上を混合して用いても、また1官能の(メタ)アクリレートを混合して用いてよい。また、ディスプレイ用途に要求される耐熱性、耐溶剤性の観点から、特に架橋度が高く、ガラス転移温度が200°C以上である、イソシアヌル酸アクリレート、エ

ボキシアクリレート、ウレタンアクリレートを主成分とすることがさらに好ましい。有機層厚みについても特に限定はしないが、10 nm～5000 nmが好ましく、さらに好ましくは、10～2000 nmであり、最も好ましくは10 nm～5000 nmである。有機層の厚みが薄すぎると、厚みの均一性を得ることが困難となるため、無機層の構造欠陥を効率よく有機層で埋めることができずに、バリア性の向上は見られない。逆に有機層の厚みが厚すぎると、曲げ等の外力により有機層がクラックを発生し易くなるためバリア性が低下してしまう不具合が発生する。有機層を形成させるための方法としては、塗布による方法、真空成膜法等を挙げができる。真空成膜法としては、特に制限はないが、蒸着、プラズマCVD等の成膜方法が好ましく、有機物質モノマーの成膜速度を制御しやすい抵抗加熱蒸着法がより好ましい。本発明の有機物質モノマーの架橋方法に関しては何らその制限はないが、電子線や紫外線等による架橋が、真空槽内に容易に取り付けられる点や架橋反応による高分子量化が迅速である点で好ましい。極性が低く疎水性が大きい樹脂基材や有機層を用いる場合は、金属化合物との吸着性を向上させるために、水酸基やカルボキシル基等の官能基を付与する処理を施したほうが好ましい。例えば、酸、アルカリ処理、UVオゾン処理、コロナ処理、親水性樹脂等のコーティングなどの方法がある。また、金属化合物の樹脂基材への吸着性を向上させるために、電界や磁界を発生させる装置を用いることができる。本発明で用いられる金属化合物は、加水分解により水酸基を生成し得る基を有する公知の化合物が特に制限なく用いられる。代表的な金属化合物を例示すれば、チタンブトキシド( $Ti(O-nBu)_4$ )、ジルコニウムブロボキシド( $Zr(O-nPr)_4$ )、アルミニウムブトキシド( $Al(O-nBu)_3$ )、ニオブブトキシド( $Nb(O-nBu)_3$ )、シリコンテトラメトキシド( $Si(O-Me)_4$ )、ホウ素エトキシド( $B(O-Et)_3$ )、インジウムベントキシド( $In(C_6H_5)_3$ )等の金属アルコキシド化合物が挙げられる。また、本発明では、上記金属アルコキシド類の他に、該金属アルコキシドに少量の水を添加し、部分的に加水分解、縮合させて得られるアルコキシドゲルの微粒子、チタンブトキシドテトラマー( $C_4H_9O[Ti(O-C_4H_9)_3]_4$ )等、複数個あるいは複数種の金属元素を有する二核或いはクラスター型のアルコキシド化合物、酸素原子を介して一次元に架橋した金属アルコキシド化合物に基づく高分子などを使用することも可能である。さらに、本発明では、加水分解等によって表面に新たな水酸基を生じるような金属錯体をも、前記金属化合物として使用することが可能である。上記金属錯体としては、具体的には、塩化コバルト( $CoCl_4$ )等の金属ハロゲン化物、チタニウムオキソアセチルアセテート( $TiO(acac)_2$ )、ペントカルボニル鉄( $Fe(CO)_5$ )等の金属カルボニル化合物、ならびにこれらの多核クラスターも使用すること

ができる。本発明の金属化合物は、必要に応じて、二種以上を組み合わせて使用することにより、基材表面に複合酸化物薄膜を形成することも可能である。本発明において、金属化合物と基材との接觸は、該金属化合物を飽和吸着量で該固体表面に吸着させる接触方法が特に制限なく採用される。一般には、金属化合物を有機溶媒に溶解させた溶液に、基材を浸漬するか、該溶液をスピンドル等の方法により基材表面に塗布する方法が好適である。上記溶媒は、特に制限されない。例えば、金属アルコキシド化合物の場合、一般に、メタノール、エタノール、プロパノール、トルエン、四塩化炭素、ベンゼン等を単独で或いはこれらを混合して使用することができる。また、上記溶液中の金属化合物の濃度は、10～100 mモル/1程度が好適である。更に、接触時間及び温度は、用いる金属化合物の吸着活性によって異なり、一概に限定することはできないが、一般には、5～20分の時間で、室温～50°Cの範囲内で決定すればよい。更にまた、上記化学吸着の際、酸や塩基などの触媒を用いることで、これらの工程に必要な時間を大幅に短縮することも可能である。上記操作により、基材表面には、飽和吸着量の金属化合物と過剰の金属化合物とが存在する。本発明において、重要な要件は、上記過剰に吸着する金属化合物を除去することにある。即ち、過剰に存在する金属化合物を除去することにより、基材表面に膜厚の薄い金属酸化物薄膜が形成されるため、該金属化合物の存在量に基づいて、極めて精度良く、且つ高い再現性で金属薄膜を形成することができる。上記過剰の金属化合物の除去方法は、該金属化合物を選択的に除去する方法であれば特に制限されない。例えば、流体により洗浄する方法が好適である。洗浄方法は特に限定はないが、流体により、浸漬洗浄する方法、スプレー洗浄する方法、蒸気洗浄する方法等が好適に採用され、流体としては有機溶媒が好ましい。また、洗浄温度は、前記接触操作における温度が好適に採用される。加水分解により水酸基を生成し得る基を有する金属化合物を吸着させ、次いで、過剰の該金属化合物を除去した後、該金属化合物を加水分解縮合させる1回の操作により作製される無機膜の膜厚は0.1～100 nmであることが好ましく、さらに好ましくは、1～50 nmである。本発明において、上記の過剰の金属化合物の洗浄後、加水分解を行う。かかる加水分解により、該金属化合物が縮合し、金属酸化物薄膜が形成される。上記加水分解は、公知の方法が特に制限なく採用される。例えば、金属化合物を吸着させた基材を水に浸漬する操作が最も一般的である。該水としては、不純物等の混入を防止し、高純度の金属酸化物を生成するためには、イオン交換水が好適である。また、加水分解において、酸や塩基などの触媒を用いることにより、これらの工程に必要な時間を大幅に短縮することも可能である。ただし、金属化合物のうち、水との反応性が高いものは、空気中の水蒸気と反応する

ことで、加水分解を行うことができる。加水分解後、必要により、窒素ガス等の乾燥用ガスにより表面を乾燥させて本発明の金属酸化物薄膜が得られる。

【0007】本発明の水蒸気バリア性フィルムの水蒸気透過度としては、有機ELディスプレイや高精彩カラー液晶ディスプレイ等の高度の水蒸気バリア性を必要とする用途に用いる場合、JISK7129B法に従って測定した水蒸気透過度が、 $1\text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは、 $0.1\text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 未満である。特に、有機ELディスプレイ用途の場合には、極わずかであっても、成長するダークスポットが発生し、ディスプレイの表示寿命が極端に短くなる場合があるため、高分子材料からなる基材上に、金属アルコキシド等の加水分解により水酸基を生成し得る基を有する金属化合物を吸着させ、次いで、過剰に吸着している該金属化合物を除去して、金属化合物を数Å～数十nm程度の厚みで薄く堆積させ、該金属化合物を加水分解縮合させた後、乾燥させる操作を繰り返すことにより、欠陥点を減少させ、緻密な膜を形成させることができ、水蒸気バリア性および曲げに対する耐性の両面から好ましい。

【0008】

【実施例】以下本発明の実施例について詳細に説明するが、本発明は、何ら下記実施例に限定されるものではない。

(実施例1) UV架橋反応による体積収縮率が3.8%である3官能イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート(アロニックスM-315:東亜合成社製)にラジカル開始剤(イルガキュア-651:チバガイギー社製)を1wt%添加し溶剤に溶かして、 $0.1\text{ mm}$ 厚のポリエーテルサルホンの樹脂基板上に塗布乾燥した後、UV照射により、硬化させ、樹脂基板上に厚さ約 $2\mu\text{m}$ 有機層を作製した。次に、窒素雰囲気下、トルエンに溶かした $100\text{ mM}$ のチタンブトキシド( $\text{Ti(O-nBu)}_4$ )の溶液に、樹脂基板を10分間浸漬させ、次いで、 $23^\circ\text{C}$ のトルエンに2分間浸漬して洗浄後、 $23^\circ\text{C}$ のイオン交換水に2分間浸漬して金属酸化物薄膜を形成させ、乾燥させることより成る操作を10回繰り返して金属酸化物薄膜を逐次積層化させた。各操作における無機膜の厚みは、 $15\pm2\text{ nm}$ であった。このフィルムの水蒸気透過度をJISK7129B法にて測定した結果、 $0.1\text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であった。更にこのフィルムを $30\text{ mm}\phi$ の棒に1回巻きつけた後、再度水蒸気透過度をJISK7129B法にて測定したが、水蒸気透過度の上昇は見られなかった。また、目視による外観と光学顕微鏡によるバリア膜クラックの観察を行った結果、重大な欠陥点は観察されなかった。

(実施例2) UV架橋反応による体積収縮率が3.8%である3官能イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート(アロニックスM-315:東亜合成社製)にラジカル開始剤(イルガキュア-651:チバガイギー社製)を1wt%添加し溶剤に溶かして、 $0.1\text{ mm}$ 厚のポリエーテルサルホンの

樹脂基板上に塗布乾燥した後、UV照射により、硬化させ、樹脂基板上に厚さ約 $2\mu\text{m}$ 有機層を作製した。次に、窒素雰囲気下、トルエンに溶かした $100\text{ mM}$ のジルコニウムプロボキシド( $\text{Zr(O-nPr)}_4$ )の溶液に、樹脂基板を10分間浸漬させ、次いで、 $23^\circ\text{C}$ のトルエンに2分間浸漬して洗浄後、 $23^\circ\text{C}$ のイオン交換水に2分間浸漬して金属酸化物薄膜を形成させ、乾燥させることより成る操作を10回繰り返して金属酸化物薄膜を逐次積層化させた。各操作における無機膜の厚みは、 $10\pm2\text{ nm}$

であった。このフィルムの水蒸気透過度をJISK7129B法にて測定した結果、 $0.1\text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であった。更にこのフィルムを $30\text{ mm}\phi$ の棒に1回巻きつけた後、再度水蒸気透過度をJISK7129B法にて測定したが、水蒸気透過度の上昇は見られなかった。また、目視による外観と光学顕微鏡によるバリア膜クラックの観察を行った結果、重大な欠陥点は観察されなかった。

(実施例3) UV架橋反応による体積収縮率が3.8%である3官能イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート(アロニックスM-315:東亜合成社製)にラジカル

開始剤(イルガキュア-651:チバガイギー社製)を1wt%添加し溶剤に溶かして、 $0.1\text{ mm}$ 厚のポリエーテルサルホンの樹脂基板上に塗布乾燥した後、UV照射により、硬化させ、樹脂基板上に厚さ約 $2\mu\text{m}$ 有機層を作製した。次に、窒素雰囲気下、トルエンに溶かした $100\text{ mM}$ のインジウムベントキシド( $\text{In(C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_3$ )の溶液に、樹脂基板を10分間浸漬させ、次いで、 $23^\circ\text{C}$ のトルエンに2分間浸漬して洗浄後、 $23^\circ\text{C}$ のイオン交換水に2分間浸漬して金属酸化物薄膜を形成させ、乾燥させることより成る操作を10回繰り返して金属酸化物薄膜を逐次積層化させた。各操作における無機膜の厚みは、 $8\pm2\text{ nm}$

であった。このフィルムの水蒸気透過度をJISK7129B法にて測定した結果、 $0.1\text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であった。更にこのフィルムを $30\text{ mm}\phi$ の棒に1回巻きつけた後、再度水蒸気透過度をJISK7129B法にて測定したが、水蒸気透過度の上昇は見られなかった。また、目視による外観と光学顕微鏡によるバリア膜クラックの観察を行った結果、重大な欠陥点は観察されなかった。

(実施例4) UV架橋反応による体積収縮率が3.8%である3官能イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート(アロニックスM-315:東亜合成社製)にラジカル

開始剤(イルガキュア-651:チバガイギー社製)を1wt%添加し溶剤に溶かして、 $0.1\text{ mm}$ 厚のポリエーテルサルホンの樹脂基板上に塗布乾燥した後、UV照射により、硬化させ、樹脂基板上に厚さ約 $2\mu\text{m}$ 有機層を作製した。次に、窒素雰囲気下、トルエンに溶かした $100\text{ mM}$ のチタンブトキシド( $\text{Ti(O-nBu)}_4$ )の溶液に、樹脂基板を10分間浸漬させ、次いで、 $23^\circ\text{C}$ のトルエンに2分間浸漬して洗浄後、 $23^\circ\text{C}$ のイオン交換水に2分間浸漬して金属酸化物薄膜を形成させ、乾燥させ、同様に、トルエンに溶かした $100\text{ mM}$ のジルコニウムプロボキシド

(Zr(0-nPr)<sub>4</sub>) の溶液に、樹脂基板を 10 分間浸漬させ、次いで、23°C のトルエンに 2 分間浸漬して洗浄後、23°C のイオン交換水に 2 分間浸漬して金属酸化物薄膜を形成させ、乾燥させることより成る操作を 5 回繰り返して金属酸化物薄膜を逐次積層化させた。チタンプロキシド (Ti(0-nBu)<sub>4</sub>) の場合、各操作における無機膜の厚みは、11±2 nm であった。ジルコニウムプロボキシド (Zr(0-nPr)<sub>4</sub>) の場合、各操作における無機膜の厚みは、8±2 nm であった。このフィルムの水蒸気透過度を JISK7129B 法にて測定した結果、0.1 g/m<sup>2</sup>/day 以下であった。更にこのフィルムを 30mmφ の棒に 1 回巻きつけた後、再度水蒸気透過度を JISK7129B 法にて測定したが、水蒸気透過度の上昇は見られなかった。また、目視による外観と光学顕微鏡によるバリア膜クラックの観察を行った結果、重大な欠陥点は観察されなかった。この水蒸気バリアプラスチックフィルムを、有機 EL 用ディスプレイ基板として用いたところ、高湿下の使用においてもダークスポットを発生することなく良好に使用することができた。以上のように、樹脂基材上に、金属\*

\* アルコキシド等の加水分解により水酸基を生成し得る基を有する金属化合物を吸着させ、次いで、過剰の該金属化合物を除去して、金属化合物を数 Å～数十 nm 程度の厚みで薄く塗布し、該金属化合物を加水分解縮合させる操作を繰り返すことにより、良好な水蒸気バリアプラスチックフィルムを得られることがわかった。また、これらの水蒸気バリアプラスチックフィルムは、曲げに対するバリア性の劣化がなく、フレキシブル表示デバイスに十分応用できるものであることがわかった。

## 10 【0009】

【発明の効果】本発明は、高いガスバリアをもつ透明フィルムであり、しかも曲げることで水蒸気バリア性が低下しないという特性を持つものである。本発明のフィルムをたとえば表示用素子として適用すれば、軽くて割れないディスプレイを安価に提供できる。また、薬品などの保存に適用すれば中身が見えて、落としても割れないような保存容器を実現することも可能であり、その工業的価値は極めて高い。

## フロントページの続き

F ターム(参考) 4F006 AA11 AA31 AA40 AB64 AB68  
 BA05 CA05 CA08 EA01  
 4F100 AA17B AA17C AA21 AK01A  
 AK02A AK25 AK54A AK55A  
 AL07 BA02 BA03 BA04 BA05  
 BA10B BA10C EG002 EH462  
 EJ082 EJ541 EJ852 EJ862  
 GB16 GB41 JA05A JD04  
 JK17 JN01 YY00A YY00B  
 YY00C